

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-247516

(43)Date of publication of application : 14.09.1998

(51)Int.Cl.

H01M 10/36

H01M 4/66

(21)Application number : 09-048667

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO
LTD

(22)Date of filing : 04.03.1997

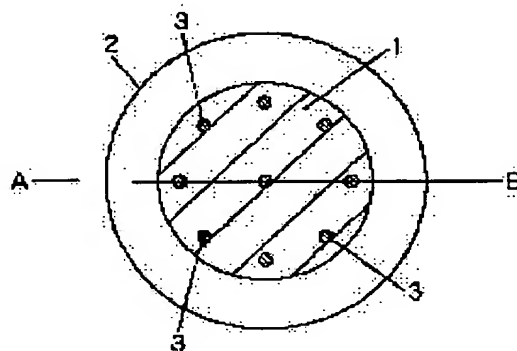
(72)Inventor : IWAMOTO KAZUYA
FUJINO MAKOTO
TAKADA KAZUNORI
KONDO SHIGEO

(54) ALL-SOLID LITHIUM BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an all-solid lithium secondary battery having an excellent charge/discharge cycle characteristic by lessening the internal resistance, suppressing its increase in association with the expansion and contraction of the battery at the time of charging and discharging, and enhancing the electricity collecting performance.

SOLUTION: To a battery case 2 an electricity collecting body 1 made of metal is fixed at a plurality of points 3 and thereby the contact of the electricity collecting body 1 with the electrode is made movable with respect to the battery case 2 connected with the electricity collecting body and it is possible to generate electric contacting of a battery pellet with the positive and negative electrodes sufficiently even when the battery case 2 and/or sealing plate is deformed or the electrode is expanded or contracted at the time of charging or discharging.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 09.07.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 05.08.2003

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-247516

(43)公開日 平成10年(1998) 9月14日

(51)Int.Cl.⁶

H 0 1 M 10/36
4/66

識別記号

F I

H 0 1 M 10/36
4/66

A

A

審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 9 頁)

(21)出願番号 特願平9-48667

(22)出願日 平成9年(1997) 3月4日

(71)出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72)発明者 岩本 和也

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 藤野 信

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 高田 和典

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(74)代理人 弁理士 滝本 智之 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 全固体リチウム電池

(57)【要約】

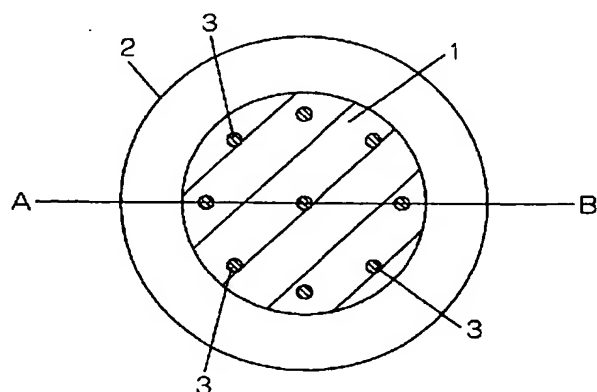
【課題】 本発明は、内部抵抗が低く、さらに充放電時における電池の膨張、収縮に伴う内部抵抗の増加を低減するとともに集電性を高め、優れた充放電サイクル特性を有する全固体リチウム二次電池を提供することを目的とする。

【解決手段】 電池ケース2に金属製集電体1を複数箇所の固定点3で固定することにより金属製集電体1と電極の接点が集電体と接続された電池ケース2に対して可動的であるように構成し、これにより電池ケースおよび封口板が歪んだり、また充放電時において電極が膨張、収縮した場合でも、電池ペレットの正極および負極との充分な電氣的接触をとることが可能となる。

1 金属製集電体

2 電池ケース

3 固定点



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極、負極がリチウムイオン導電性固体電解質を挟んで対峙する全固体リチウム電池において、前記電池の電池ケースおよび封口板の少なくとも一方に集電体を具備し、かつ前記集電体と電極の接点が集電体と接続された電池ケースあるいは封口板に対して可動的であることを特徴とする全固体リチウム電池。

【請求項2】 集電体が金属であることを特徴とする請求項1記載の全固体リチウム電池。

【請求項3】 集電体がステンレススチールならびに鉄、チタン、銅、ニッケル、アルミニウムもしくはこれらのうちの少なくとも一つを主成分とする合金からなるものであることを特徴とする請求項1または2記載の全固体リチウム電池。

【請求項4】 集電体は金属製であって、メッシュ、エキスパンドメタル、発泡メタル、ワイヤー、パンチングメタル、ファイバーの群より選ばれる少なくとも一つの形状を有することを特徴とする請求項1ないし3のいずれかに記載する全固体リチウム電池。

【請求項5】 集電体は金属製であって、見かけ面積が電池ペレットの正極または負極の平面部面積の50～99%であることを特徴とする請求項1ないし4のいずれかに記載する全固体リチウム電池。

【請求項6】 集電体は金属製であって、電池ケースおよび封口板の少なくとも一方に、複数箇所て固定される固定点を有することを特徴とする請求項1ないし5のいずれかに記載する全固体リチウム電池。

【請求項7】 集電体が電子伝導性ゴム製集電体であることを特徴とする請求項1記載の全固体リチウム電池。

【請求項8】 電子伝導性ゴム製集電体の装填時の態様がシート状またはペースト状であることを特徴とする請求項1または7記載の全固体リチウム電池。

【請求項9】 電子伝導性ゴム製集電体の見かけ面積が電池ペレットの正極または負極の平面部面積の50～99%であることを特徴とする請求項1、7または8のいずれかに記載する全固体リチウム電池。

【請求項10】 正極および負極の少なくとも一方の中に金属製の集電体を具備させたことを特徴とする請求項1ないし9のいずれかに記載する全固体リチウム電池。

【請求項11】 正極および負極の少なくとも一方の中に具備する集電体が金属製であって、メッシュ、エキスパンドメタル、発泡メタル、ワイヤー、パンチングメタル、ファイバーの群より選ばれる少なくとも一つの形状を有することを特徴とする請求項1ないし10のいずれかに記載する全固体リチウム電池。

【請求項12】 正極および負極の少なくとも一方の中に具備する集電体が金属製であって、ステンレススチールならびに鉄、チタン、銅、ニッケル、アルミニウムもしくはこれらのうちの少なくとも一つを主成分とする合金からなるものであることを特徴とする請求項1ないし

2

11のいずれかに記載する全固体リチウム電池。

【請求項13】 正極および負極の少なくとも一方の中に具備する集電体が金属製であって、見かけ面積が前記集電体を具備する正極および／または負極の平面部面積の70～99%であることを特徴とする請求項1ないし12のいずれかに記載する全固体リチウム電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は全固体リチウム電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、パーソナルコンピュータ、携帯電話等のポータブル機器の開発に伴い、その電源として電池の需要は非常に大きなものとなっている。特に、リチウム電池は、リチウムが小さな原子量を持ち、かつイオン化エネルギーが大きな物質であることから、高エネルギー密度を得ることができる電池として各方面で盛んに研究が行われている。

【0003】 一方、これらの用途の電池は、電解質に液体を使用しているため、電解質の漏液等の問題を皆無とすることができない。こうした問題を解決し信頼性を高めるため、また素子を小型、薄型化するためにも、液体電解質を固体電解質に代えて、電池を全固体化する試みが各方面でなされている。特に、先に述べたリチウム電池に関しては、そのエネルギー密度の高さのために、電池に異常が生じた際には電池が発火する等の恐れがある。そのため、電池の安全性を確保するために、不燃性の固体材料で構成される固体電解質を用いた全固体リチウム電池の開発が望まれている。このような電池に用いられる固体電解質としては、ハロゲン化リチウム、窒化リチウム、リチウム酸素酸塩、あるいはこれらの誘導体等が知られている。また、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{S}_3$ 等のリチウムイオン導電性硫化物ガラス状固体電解質や、これらのガラスに LiI 等のハロゲン化リチウム、 Li_3PO_4 等のリチウム酸素酸塩をドーブしたリチウムイオン導電性固体電解質は、 $10^{-4} \sim 10^{-3} \text{ S/cm}$ の高いイオン導電性を有することから世界的にその物性を中心とした研究が行われている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、全固体リチウム電池を粉末成型法により構成し、従来のコイン型電池ケースあるいはボタン型電池ケースに挿入し、この周囲をかきしめて封口した際には、正極、負極、電解質層よりなる電池構成群が全て堅い固体からなるため、電池ケースあるいは封口板にひずみが生じやすく、正極、負極の電極端子を兼ねるそれぞれの電池ケースあるいは封口板と電極ペレットとが十分な接触を保つことができず、内部抵抗が増大し充電または放電が困難となる。

【0005】 また、二次電池の場合、初期的に接触を保

3

つことができ、充放電が可能であった場合でも、充放電サイクルの進行に伴って、電極の膨脹、収縮が繰り返されることにより、電池ケースあるいは封口板と電極との間に隙間や電極ペレット中での活物質間の接合の弛みが生じやすく、内部抵抗が上昇し、充放電容量が低下するといった課題があった。

【0006】従って、この全固体リチウム電池においては、上述の組み立て時および充放電時における内部抵抗の低減と高い集電性が要求されている。

【0007】本発明は、以上の課題を解決し、さらに充放電時における電池の膨脹、収縮に伴う内部抵抗の増加を低減するとともに集電性を高め、優れた充放電サイクル特性を有する全固体リチウム電池を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】この課題を解決するために本発明は、電池の組み立て時に電池ケースおよび／または封口板が歪んだり、また充放電時において電極が膨脹、収縮した場合でも、電池ペレットの正極および負極との十分な電氣的接触がとれるように構成したものである。

【0009】これにより、電池ペレットの正極および負極と集電体との間に十分な電氣的接触が得られる。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明は各請求項の発明の形態によって実施し得る。

【0011】すなわち、本発明の請求項1に記載の発明は、電池ケースおよび封口板の少なくとも一方に集電体を具備し、集電体と電極の接点が電池ケースあるいは封口板に対して可動的な状態で装填したものであり、電池ペレットが膨脹、収縮した場合においても接触面がその厚さ方向の変動に追従するために、正極、負極の電極と十分な接触を確保することができる。

【0012】また、請求項2に記載の発明は、請求項1に記載の集電体を金属としたものであり、前記金属の弾性によって電極が膨脹、収縮した場合においても接触面がその厚さ方向の変動に追従するために、電池ペレットの正極および負極との十分な接触を確保することができる。

【0013】請求項3に記載の発明は、請求項2に記載の金属製の集電体がステンレススチールならびに鉄、チタン、銅、ニッケル、アルミニウムもしくはこれらのうちの少なくとも一つを主成分とする合金としたものであり、前記する金属を用いることにより、集電体は弾性が得られ、電池ペレットの正極および負極との十分な接触を確保することができる。

【0014】請求項4に記載の発明は、請求項2に記載の金属製の集電体がメッシュ、エキスパンドメタル、発泡メタル、ワイヤー、パンチングメタル、ファイバーの群より選ばれる少なくとも一つの形状としたものであ

4

り、平板状の金属集電体よりも高いバネ弾性が得られ、電池ペレットの正極および負極との十分な接触を確保することができる。

【0015】請求項5に記載の発明は、請求項2に記載の金属製の集電体の見かけ面積が電池ペレットの正極または負極の平面部面積の50～99%としたものであり、電池の封口時に集電体にかかる圧力により電池ペレットの周辺部に集電体が回り込み、正極と負極が短絡することを防ぐことができる。

10 【0016】請求項6に記載の発明は、請求項2に記載の金属製の集電体が電池ケースおよび封口板の少なくとも一方に、複数箇所固定した固定点を有するものであり、これにより金属製集電体に固定点を支点としたバネ弾性が生じ、電池ペレットの正極および負極との十分な接触を確保することができる。

20 【0017】請求項7に記載の発明は、請求項1に記載の集電体が電子伝導性ゴムとしたものであり、特に集電体に固定点を設けなくとも前記電子伝導性ゴムの弾性によって電池ペレットが膨脹、収縮した場合においても接触面がその厚さ方向の変動に追従するために、電池ペレットの正極および負極との十分な接触を確保することができる。

【0018】請求項8に記載の発明は、請求項7に記載の電子伝導性ゴム製集電体の装填時の態様がシート状またはペースト状としたものであり、特に集電体に固定点を設けなくとも前記電子伝導性ゴムの弾性によって電池ペレットの正極および負極との十分な接触を確保することができる。

30 【0019】請求項9に記載の発明は、請求項7に記載の電子伝導性ゴム製集電体の見かけ面積が電池ペレットの正極または負極の平面部面積の50～99%としたものであり、電池の封口時に集電体にかかる圧力により電池ペレットの周辺部に集電体が回り込み、正極と負極が短絡することを防ぐことができる。

【0020】請求項10に記載の発明は、正極および負極の少なくとも一方の中に金属製の集電体を具備させたものであり、電極中の金属集電体によって電極内部の電位分布を均一化し、電池ケースおよび封口板に装着された集電体との集電性を高めることができる。

40 【0021】請求項11に記載の発明は、請求項10に記載の金属製の集電体がメッシュ、エキスパンドメタル、発泡メタル、ワイヤー、パンチングメタル、ファイバーの群より選ばれる少なくとも一つの形状としたものであり、電極中に電子伝導ネットワークを張り巡らせ、電極中での電位分布を均一化することができる。

50 【0022】請求項12に記載の発明は、請求項10に記載の金属製の集電体がステンレススチールならびに鉄、チタン、銅、ニッケル、アルミニウムもしくはこれらのうちの少なくとも一つを主成分とする合金としたものであり、これらの金属が有する弾性によって充放電時

における電極の膨脹、収縮を低減させると同時に、金属の良導電性によって集電効率を高めることができる。

【0023】請求項13に記載の発明は、請求項10に記載の金属製の集電体の見かけ面積が集電体を中部に有する正極および／または負極の平面部面積の70～99%としたものであり、電池ペレットの外部に露出した電極中の集電体によるエッジ部での短絡を防ぐことができる。

【0024】以下、本発明の実施の形態の1から3について、図1ないし図4を参照して説明する。

【0025】（実施の形態1）図1は金属製集電体1を9つの固定点で固定した電池ケース2を示したものである。図2は図1におけるAB線上での断面を示したものである。図1において、金属製集電体1と電極ペレットの接触点が電池ケース2に対して可動的な状態で装填したもの、すなわち、図2に示したように金属製集電体1を歪んだ形状で設けることにより、電池ペレットが膨脹、収縮した場合にでも接触面がその厚さ方向に変動に追随するために、正極、負極の電極と充分な接触を確保することができる。

【0026】金属製集電体1としては、例えばステンレススチール、鉄、チタン、銅、ニッケル、アルミニウムもしくはこれらのうちの少なくとも一つを主成分とする合金からなるものが使用でき、特に電子伝導性と弾性および耐食性に優れた点ではステンレススチールが好ましい。

【0027】また、金属製集電体1の形状としては、例えばメッシュ、エキスパンドメタル、発泡メタル、ワイヤー、パンチングメタル、ファイバー等の形状を用いることができるが、特に高弾性を付与するためには、メッシュ、エキスパンドメタルの形状が好ましい。

【0028】金属製集電体1の見かけ面積は電池ペレットの電極平面部の面積の40%以上で効果が認められるが、特に50%以上ではその効果が顕著となる。しかしながら、電極面積に対して100%以上になるとエッジ部における正極、負極の短絡が発生しやすくなるため、50～99%が好ましい。

【0029】さらに、金属製集電体1と電池ケース2との固定点3の数は1点以上であれば効果が認められるが、高い弾性と電池ケース2との電氣的接合を得るためには面積に依らず4点以上が好ましい。また、13点/cm²以上になると固定点3間が著しく近接するため弾性が低下し、電池ペレットが膨脹、収縮した場合に接触面がその厚さ方向の変動に追随しにくくなり、正極、負極の電極と充分な接触が保てなくなる。従って、固定点3は面積に依らず最低4点、上限は単位面積当たり13点/cm²であることが好ましい。

【0030】（実施の形態2）図3は実施の形態1と異なり電子伝導性ゴム製集電体4を具備した電池ケース5を有する実施の形態であり、電子伝導性ゴム製集電体4

と電極ペレットの接触点が電池ケース5に対して可動的な状態で装填したものであり、前記電子伝導性ゴム製集電体4の弾性によって、電池ペレットが膨脹、収縮した場合においても接触面がその厚さ方向の変動に追随するために、正極、負極の電極と充分な接触を確保することができる。

【0031】電子伝導性ゴム製集電体4はシート状体を必要な形状、大きさに打ち抜いて電池ケースに装填、あるいは前記電子伝導性ゴムのペーストを電池ケースに塗布、乾燥した後用いてもいずれの場合にも効果が認められるが、均一な膜厚が得られるといった点でシート状体を用いるのが好ましい。

【0032】電子伝導性ゴム製集電体4の導電剤はニッケル、鉄、金、銀、白金といった金属粉末やこれらの金属で被覆した樹脂製マイクロビーズ、あるいはアセチレンブラックやケッチェンブラック、黒鉛といった炭素材料を用いるとよい。

【0033】また、電子伝導性ゴム製集電体4に用いられる樹脂としてはアクリル系、シリコン系、スチレンーブタジエン共重合体等があるが弾性に富む点でシリコン系、あるいはスチレンーブタジエン共重合体が好ましい。

【0034】なお、以上の説明では電子伝導性ゴム製集電体4を電池ケース5に装着した構成を例として説明したが、電池ケース5の代りに封口板に電子伝導性ゴム製集電体4を装着しても実施可能であり、同様の効果が得られることはいうまでもない。

【0035】（実施の形態3）図4は実施の形態3について示すものであり、正極ペレット6および負極ペレット7にはそれぞれ金属製集電体8、9を埋設して固体電池ペレット10とする。図4において、金属製集電体8、9は電極との電子的接合をより確実なものとすると同時に電極中の集電効果を高める作用を有する。

【0036】金属製集電体8、9は、例えばステンレススチール、鉄、チタン、銅、ニッケル、アルミニウムもしくはこれらのうちの少なくとも一つを主成分とする合金からなるものが使用でき、特に電子伝導性と弾性および耐食性に優れた点でステンレススチールが好ましい。

【0037】また、金属製集電体8、9の形状としては、例えばメッシュ、エキスパンドメタル、発泡メタル、ワイヤー、パンチングメタル、ファイバー等の形状を用いることができる。

【0038】金属製集電体8、9の見かけ面積は固体電池ペレット10の電極平面部面積の60%以上で効果が認められるが、特に70%以上ではその効果が顕著となる。しかしながら、電極面積に対して100%以上になるとエッジ部における正極、負極の短絡が発生しやすくなるため、70～99%が好ましい。

【0039】

【実施例】次に、本発明の具体的実施例について比較例

と比較しながら説明する。

【0040】（実施例1） $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_2\text{S-SiS}_2$ のガラス状の固体電解質粉末を直径16.8mmのペレットに加圧成形した後、そのペレットの一方に前記固体電解質粉末に正極活物質としてコバルト酸リチウム（ LiCoO_2 ）からなる正極合剤を加えて予備成型して固体電解質層とした。次いで、固体電解質層を挟んで対向する他方の面にインジウム粉末と固体電解質粉末からなる負極合剤を加えて一体成型を行い、全固体リチウム二次電池ペレットを構成した。

【0041】前記全固体リチウム二次電池ペレットを直径14.2mmのステンレス製メッシュ（対電池ケースの平面部面積比50%）を図1に示したように9点の固定点でスポット溶接した正極側電池ケースと加工しない負極側封口板を用いて封口し、直径20mm、厚さ1.6mmのコイン型全固体リチウム二次電池を得た。

【0042】前記実施例1のコイン型全固体リチウム二次電池の初充電後の内部抵抗は350Ωであった。また、本構成によるコイン型全固体リチウム二次電池を100個試作した際に内部短絡した電池は皆無であった。また、前記コイン型全固体リチウム二次電池を500μAで充放電した際に充電時のインピーダンスのサイクルにおける変化は100サイクル経過した時点で5%上昇し、368Ωであった。

【0043】同様に固定点の数を1~20点、面積比を30~105%とした際のインピーダンスの測定結果を図5に示した。この図5より面積比50%以上でインピーダンスの減少が認められた。一方、これらの試験に際してコイン型全固体リチウム二次電池は各100個を組み立て、そのうち面積比が105%のものはいずれの固定点数についても10個以上のエッジ部での短絡が発生した。また、これらのコイン型全固体リチウム二次電池のうちインピーダンスが高かったものについて分解してみると17点以上でスポット溶接した金属製集電体は電池ペレットと正極の界面が容易に剥離することがわかり、集電性の低下が生じていた。

【0044】従って、電池ケースの平面部の面積に対する金属製集電体の面積は50~99%が最適であり、固定点は4~15点が最適であることがわかった。

【0045】（比較例1）実施例1と同様の電池ペレットを金属製集電体を有さない電池ケースおよび封口板を用いて構成した比較例1のコイン型全固体リチウム二次電池の初充電後の内部抵抗は1500Ωであった。また、比較例1のコイン型全固体リチウム二次電池を100個試作した際に内部短絡した電池は皆無であった。比較例1のコイン型全固体リチウム二次電池を500μAで充放電した際に充電時のインピーダンスのサイクルにおける変化は10サイクル経過した時点で10%上昇し、1650Ωと極めて変動が大きかった。

【0046】（実施例2）実施例1と同様の電池ペレ

ットを直径14.2mmのステンレス製メッシュ（対封口板の平面部面積比81%）を9点の固定点でスポット溶接した負極側封口板と加工しない正極側電池ケースを用いて封口し、直径20mm、厚さ1.6mmのコイン型全固体リチウム二次電池を得た。

【0047】この実施例2のコイン型全固体リチウム二次電池の初充電後の内部抵抗は346Ωであった。また、本構成による実施例2のコイン型全固体リチウム二次電池を100個試作した際に内部短絡した電池は皆無であった。また、前記実施例2のコイン型全固体リチウム二次電池を500μAで充放電した際に充電時のインピーダンスのサイクルにおける変化は100サイクル経過した時点で1%上昇し、349Ωであった。

【0048】同様に固定点の数を1~20点、面積比を30~105%とした際のインピーダンスの測定結果を図6に示した。この図6より面積比50%以上でインピーダンスの減少が認められた。一方、これらの試験に際して電池は各100個を組み立て、そのうち面積比が105%のものでは、いずれの固定点の数についても10個以上のエッジ部での短絡が発生した。従って、封口板の平面部の面積に対する集電体の面積は50~99%が最適であることがわかった。

【0049】（実施例3）実施例1と同様の電池ペレットを直径14.2mmのステンレス製メッシュ（対封口板の平面部面積比81%ならびに対電池ケースの平面部面積比50%）を9点の固定点でスポット溶接した負極側封口板と正極側電池ケースを用いて封口し、直径20mm、厚さ1.6mmのコイン型全固体リチウム二次電池を得た。

【0050】この実施例3のコイン型全固体リチウム二次電池の初充電後の内部抵抗は340Ωであった。また、本構成による実施例3のコイン型全固体リチウム二次電池を100個試作した際に内部短絡した電池は皆無であった。また、実施例3のコイン型全固体リチウム二次電池を500μAで充放電した際に充電時のインピーダンスのサイクルにおける変化は100サイクル経過した時点でもほとんどインピーダンスの増加は生ぜず、341Ωであった。

【0051】実施例1と実施例2を併せて考えると、正極側の面積比と負極側の面積比を種々組み合わせた場合にも実施例1および実施例2同様の効果が期待できることは明らかであり、従って、電池ケースおよび封口板に対するステンレスメッシュ製集電体の面積比は50~99%、固定点の数は4~15点が最適であることがわかった。

【0052】以下に実施例3と同様の構成で集電体の材質、形状のみを変えたものについてインピーダンスの結果をまとめて表1に示す。ただし、導電性ゴムペーストは他の集電体と同面積となるように塗布し、乾燥後電池ペレットを挿入した。また、導電性ゴムシートは同面積

のものを、特にゴムの粘性のみで固定し、装填した。また *ケル粉末である。

た、ここで用いた導電性ゴムペーストの導電剤はケッチ 【0053】

エンブラックであり、導電性ゴムシートの導電剤はニッ * 【表1】

集電体の材質ならびに形状とインピーダンス
との関係を示す。ただし () 内の数字は
100サイクル後のインピーダンス (単位: Ω)

形状 材質	メッシュ	エキ ス パ ン ド メ タ ル	発 泡 メ タ ル	ワイ ヤ ー	パン チ ン グ メ タ ル	ファイ バ ー	ペ ー ス ト	シ ー ト
ステン レス スチ ール	340 (341)	335 (337)	—	352 (360)	336 (338)	350 (358)	—	—
鉄	339 (341)	333 (334)	342 (345)	345 (358)	335 (336)	343 (356)	—	—
チタン	345 (347)	340 (343)	—	362 (375)	342 (346)	360 (371)	—	—
銅	337 (340)	332 (337)	340 (342)	353 (362)	334 (340)	351 (361)	—	—
ニッケ ル	349 (356)	340 (350)	333 (343)	356 (367)	343 (353)	351 (360)	—	—
アルミ ニウム	343 (352)	340 (341)	345 (351)	352 (364)	340 (342)	349 (360)	—	—
真鍮	338 (342)	333 (339)	—	346 (359)	335 (342)	339 (345)	—	—
導電性 ゴム	—	—	—	—	—	—	358 (359)	360 (360)

【0054】表1の結果から集電体の材質および形状に依らず実施例3と同様の効果が得られることがわかった。

【0055】(実施例4) $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{—Li}_2\text{S—SiS}_2$ のガラス状の固体電解質粉末を直径16.8mmのペレットに加圧成形した後、そのペレットの一方に前記固体電解質粉末に正極活物質としてコバルト酸リチウム (LiCoO_2) からなる正極合剤を加え、さらに直径15mmのステンレス製メッシュ (対正極見かけ面積比80%) を装填して予備成型し固体電解質層とした。次いで、固体電解質層を挟んで対向する他方の面にインジウム粉末と固体電解質粉末からなる負極合剤を加えて一体成型を行い、全固体リチウム二次電池ペレットを構成した以外は実施例3と同様の構成で直径20mm、厚さ

1.6mmのコイン型全固体リチウム二次電池を得た。

【0056】この実施例4のコイン型全固体リチウム二次電池の初充電後の内部抵抗は253 Ω であった。また、本構成による実施例4のコイン型全固体リチウム二次電池を100個試作した際に内部短絡した電池は皆無であった。また、実施例4のコイン型全固体リチウム二次電池を500 μA で充放電した際に充電時のインピーダンスのサイクルにおける変化は100サイクル経過した時点ではほとんど変わらず、255 Ω であった。

【0057】以下に正極見かけ面積に対する種々の正極中集電体面積比を変えた以外は実施例4と同様の電池についての結果を表2に示す。

【0058】

【表2】

正極中の集電体面積の対正極見かけ面積比とインピーダンスとの関係を示す。

対正極見かけ面積比/%	初充電後インピーダンス/ Ω	100サイクル後インピーダンス/ Ω	組立後エッジ部短絡数/個
50	338	340	0/100
60	322	325	0/100
70	283	290	0/100
80	253	255	0/100
90	250	251	0/100
100	249	251	2/100
105	250	252	17/100

【0059】（比較例2）正極側電池ケースと負極側封口板に集電体を装填しない以外は実施例4と同様のコイン型全固体リチウム二次電池を構成した。

【0060】前記比較例2のコイン型全固体リチウム二次電池の初充電後のインピーダンスは900 Ω であった。また、前記比較例2のコイン型全固体リチウム二次電池を100個試作した際に内部短絡した電池は皆無であった。また、前記比較例2のコイン型全固体リチウム二次電池を500 μ Aで充放電した際に充電時のインピーダンスのサイクルにおける変化は100サイクル経過した時点で33%上昇し、1200 Ω と極めて変動が大きかった。

【0061】以上の結果から電池ケースまたは封口板に集電体をスポット溶接した場合よりも正極中に集電体を装填することによって一層電池のインピーダンスを低減することができ、サイクル中のインピーダンスの増大も抑制することができることがわかった。

【0062】なお、本発明の実施例においては、X-Li₂S-SiS₂の固体電解質ガラスのXがリン酸リチウム(Li₃PO₄)の場合についてのみ説明を行ったが、Xが無い場合、あるいは酸化リチウム(Li₂O)、硫酸リチウム(Li₂SO₄)、炭酸リチウム(Li₂CO₃)、ホウ酸リチウム(Li₃BO₃)等、他のリチウム酸素酸塩の場合についても同様の効果が得られることは明らかであり、本発明はXがリン酸リチウムの場合にのみ限定されるものではない。

【0063】また、本発明の実施例における全固体リチウム二次電池の負極材料にインジウム箔を用いて説明を行ったが、金属リチウム、アルミニウム、スズ等のリチウムと合金化しやすい金属、あるいはリチウム合金、さらに遷移金属酸化物、遷移金属硫化物等を用いても同様の効果が期待できることは明らかであり、本発明は実施例にのみ限定されるものではない。

【0064】また、本発明の実施例における全固体リチ

ウム二次電池の正極材料にコバルト酸リチウムを用いて説明を行ったが、ニッケル酸リチウム、マンガン酸リチウム等、他の遷移金属酸化物や二硫化チタン、二硫化モリブデン等の遷移金属硫化物を用いても同様の効果が期待でき、本発明は実施例にのみ限定されるものではない。

【0065】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、電池ケースおよび封口板の少なくとも一方に金属製もしくは導電性ゴム製の集電体を前記集電体と電極の接点の前記集電体と接続される電池ケース、あるいは封口板に対して可動的であるように装填することにより封口時または充放電に伴う電池ケース、あるいは封口板に膨れを生じた場合において充分な電子的な接触が確保できるという有利な効果が得られる。

【0066】さらに、電極中に集電体を装填することで電極との電子的接合をより確実なものとしてでき、内部抵抗の低い全固体リチウム電池が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施の形態1における金属製集電体を設けた電池ケースを示す平面図

【図2】同図1のAB線による断面図

【図3】本発明の実施の形態2における電子伝導性ゴム製集電体を設けた電池ケースを示す平面図

【図4】本発明の実施の形態3における金属製集電体を電極中に埋設した固体電池ペレットを示す斜視図

【図5】本発明の一実施例におけるインピーダンスと集電体装着条件の関係を示す説明図

【図6】本発明の他の実施例におけるインピーダンスと集電体装着条件の関係を示す説明図

【符号の説明】

1, 8, 9 金属製集電体

2, 5 電池ケース

3 固定点

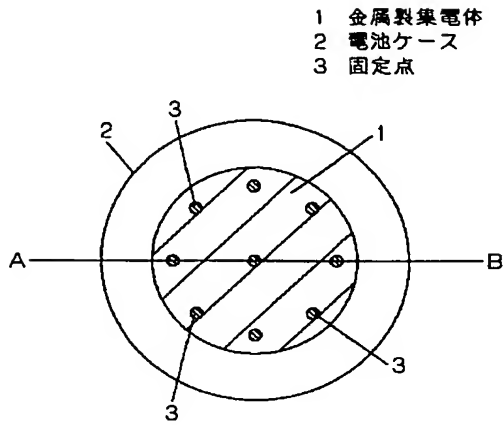
(8)

特開平10-247516

13

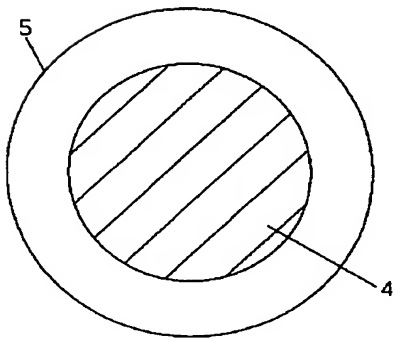
- 4 電子伝導性ゴム製集電体
6 正極ペレット

【図1】



【図3】

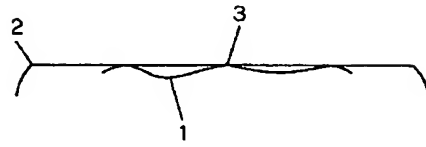
- 4 電子伝導性ゴム製集電体
5 電池ケース



14

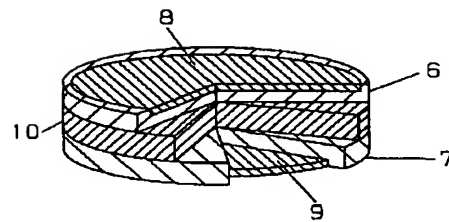
- 7 負極ペレット
10 固体電池ペレット

【図2】

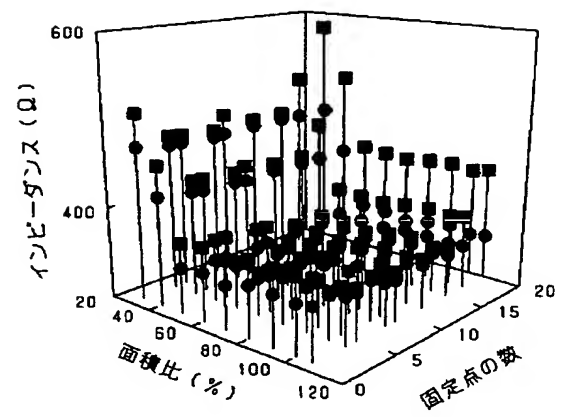


【図4】

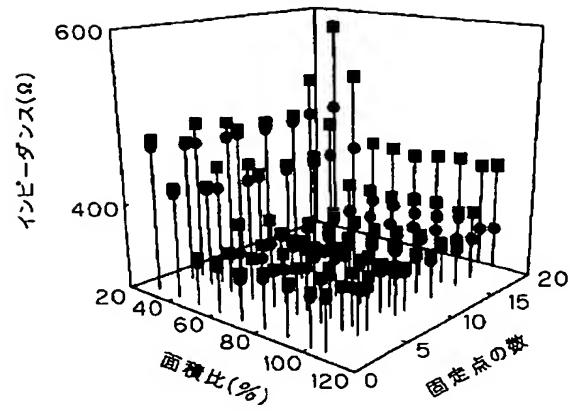
- 6 正極ペレット
7 負極ペレット
8, 9 金属製集電体
10 固体電池ペレット



【図5】



【図6】



フロントページの続き

(72)発明者 近藤 繁雄
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内